

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030115
 (43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.CI. C08F132/08
 C08F 8/30

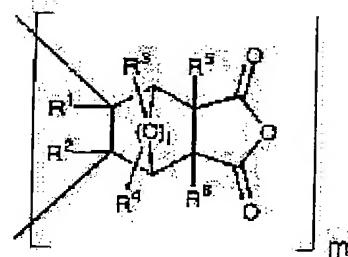
(21)Application number : 2000-213865 (71)Applicant : TORAY IND INC
 (22)Date of filing : 14.07.2000 (72)Inventor : SUGIMOTO KAZUNORI
 MORI YOICHI

(54) POLY(ALICYCLIC ACID ANHYDRIDE)

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a poly(alicyclic acid anhydride) being a precursor in the production of a poly(alicyclic imide).

SOLUTION: The poly(alicyclic acid anhydride) composition is a compound represented by formula I (wherein I is an integer of 1 or 2; m is an integer of 3-30,000; R1 to R4, which may be the same as or different from each other, are each H, F, CF₃, a 1-10C alkyl, or a 6-20C aryl; and R5 and R6 are each H or a 1-10C alkyl).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-30115

(P2002-30115A)

(43)公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 132/08

8/30

識別記号

F I

C 08 F 132/08

8/30

テーマコード(参考)

4 J 100

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L. (全10頁)

(21)出願番号

特願2000-213865(P2000-213865)

(22)出願日

平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 杉本 和則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 森 与一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4J100 AK31P AQ01P AQ05P BA04H

BA12H BA27H BA51H BA58H

BB07H BB07P BB18H BB18P

BC04P BC43H BC43P CA01

CA31 HA61 HC43

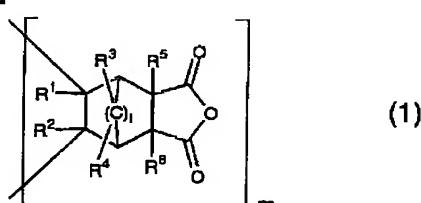
(54)【発明の名称】 ポリ脂環式酸無水物

(57)【要約】

【課題】ポリ脂環式イミド製造用の前駆体であるポリ脂環式酸無水物を提供する。

【解決手段】本発明は、一般式(1)で表される化合物であることを特徴とするポリ脂環式酸無水物組成物である。

【化1】



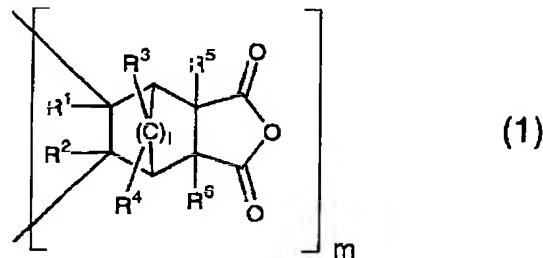
(1)

(一般式(1)において、1は1~2、mは3~300の整数を示す。R¹~R⁴はH、F、CF₃、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なっていてもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1~10のアルキル基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表されることを特徴とするポリ脂環式酸無水物組成物。

【化1】



(一般式(1)において、1は1～2、mは3～3000の整数を示す。R¹～R⁴はH、F、C₂F₅、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なっていてもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1～10のアルキル基を示す。)

【請求項2】一般式(1)で表される重量平均分子量が1000～1000000であることを特徴とする請求項1記載のポリ脂環式酸無水物組成物。

【請求項3】一般式(1)で表される化合物と芳香族アミン化合物との反応させることを特徴とするポリ脂環式イミド組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低誘電率絶縁材料に有用なポリ脂環式イミド組成物の製造に好適な前駆体であるポリ脂環式酸無水物に関する。

【0002】

【従来の技術】大規模集積回路(LSI)は、微細加工技術の進歩を反映して高集積化、多機能化、高性能化の一途をたどっている。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量(以下、それぞれ「寄生抵抗」、「寄生容量」という)が増大して、消費電力が増大するだけでなく、信号伝播、遅延時間も増大して、デバイスの信号スピードが低下する大きな要因となっている。そのため、寄生抵抗や寄生容量を下げることが求められており、その解決策の一つとして、配線の周辺を低誘電率の層間絶縁膜で被うことにより、寄生容量を下げて、デバイスの高速化に対応しようとしている。具体的には、従来の層間絶縁膜に用いられている酸化ケイ素膜を、より誘電率の小さい有機膜に替える試みがなされている。しかし、層間絶縁膜には、低誘電性とともに、実装基板製造時の薄膜形成工程や、チップ接続、ピン付け等の後工程に耐えられる優れた耐熱性を有することが必要である。代表的な低誘電性有機材料としてポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂が知られているが、この樹脂の場合耐熱性が不十分である。また、耐熱性の有機材料が知られているが、従来のポリイミド、エポキシ樹脂、

シリコーン樹脂等の比誘電率は3.0～4.0程度であり、低誘電性の面で満足できない。また、従来のポリイミドは誘電率の異方性が大きく、配線間方向と配線層間方向で比誘電率が異なるという問題がある。一方、低誘電性と耐熱性、低屈折性、誘電率の等方性(低複屈折率)を同時に兼ね備えた絶縁材料としてポリ脂環式イミド組成物が有効であるが、このポリ脂環式イミド組成物は、単独もしくは数種の対応する不飽和基含有脂環式イミド化合物を、金属触媒下、ビニル付加重合することにより得られる。しかし、数種の不飽和基含有脂環式イミド化合物を用いた共重合体は、それぞれモノマーである不飽和基含有脂環式イミド化合物を合成しなければならなく、様々な構造のポリ脂環式イミド組成物への応用という点で、合成に手間がかかる等の問題があった。

【0003】

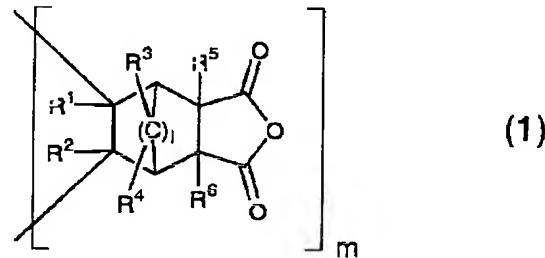
【発明が解決しようとする課題】本発明は、低誘電性と耐熱性、低屈折性、誘電率の等方性(低複屈折率)に優れたポリ脂環式イミド組成物の製造に有用な前駆体であるポリ脂環式酸無水物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)で表されることを特徴とするポリ脂環式酸無水物である。

【0005】

【化2】



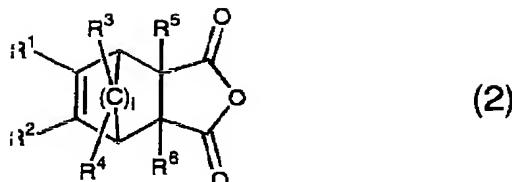
【0006】(一般式(1)において、1は1～2、mは3～3000の整数を示す。R¹～R⁴はH、F、C₂F₅、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なっていてもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1～10のアルキル基を示す。)

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における一般式(1)で表されるポリ脂環式酸無水物は、一般式(2)で表される不飽和基含有脂環式酸無水物化合物を、重合溶媒中、金属触媒下でビニル付加重合することにより得られる。

【0008】

【化3】



【0009】一般式(2)において、1は1~2の整数を示す。R¹~R⁴はH、F、CF₃、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なっていてもよい。R⁵、R⁶はH、または炭素数1~10のアルキル基を示す。

【0010】用いられる不飽和基含有脂環式酸無水物の具体例としては、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、2, 3-ジメチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-フルオロ-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジフルオロ-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロ-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, -テトラフルオロ-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-トリフルオロメチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-ビス(トリフルオロメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, -テトラキス(トリフルオロメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-メチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジメチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジメチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-テトラメチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-エチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジエチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7-テトラエチル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-シクロヘキシリ-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジシクロヘキシリ-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-フェニル-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-

2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7-ジフェニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-メチル-7-フェニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロー-7, 7-ジフェニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジメチル-7, 7-ジフェニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-7, 7-ジフェニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジフルオロー-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラフルオロー-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロー-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサフルオロー-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ビス(トリフルオロメチル)-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラキス(トリフルオロメチル)-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサキス(トリフルオロメチル)-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジメチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラメチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジメチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサメチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジエチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジエチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジエチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラエチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジエチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサエチル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジシクロヘキシル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7, 8-ジフェニル-ビシクロ[2, 2, 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフルオロー-7, 8-ジフェニル-

ニルービシクロ[2,2,2]オクトー-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジメチル-7,8-ジフェニルービシクロ[2,2,2]オクトー-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ビス(トリフルオロメチル)-7,8-ジフェニルービシクロ[2,2,2]オクトー-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、等を挙げることができるがこれに限定されない。用いる不飽和基含有脂環式酸無水物としては、酸無水物部の立体配置がexo-体であることが、endo-体であることより、不飽和基含有脂環式酸無水物の重合反応性が高いという点で好ましい。

【0011】前記不飽和基含有脂環式酸無水物のビニル付加重合反応は、金属触媒を用いて行われる。反応温度は、0~250°Cが好ましく、より好ましくは20°C~150°Cである。反応圧力は特に限定されず、通常、常圧で実施することができる。また、反応時間は、好ましくは0.5~120時間であり、より好ましくは0.5~48時間である。

【0012】重合溶媒の好ましい具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ヘプタノン等のケトン類、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。また、これらの重合溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0013】本発明で好ましく用いられる金属触媒は、通常、第4属あるいは第10属遷移金属触媒であり、そ

の具体例としては、Cp₂ZrCl₂/メチルアルミニノキノサン(MAO)、Cp₂ZrCl₂/メチルイソブチルアルミニノキサン、PdCl₃/MAO、Ni(acac)₂/MAO、Ni(acac)₂/EtAlCl₂、Ni(acac)₂·2H₂O/EtAlCl₂、Ni(acac)₂/TiCl₄、Ni(acac)₂/BF₃·Et₂O、NiCl₂(PPh₃)₂/AlCl₃、Pd(acac)₂/EtAlCl₂、PdCl₂(C₆H₅CN)₂/EtAlCl₂、PdCl₂(C₆H₅CN)₂/BF₃·Et₂Oの組み合わせた触媒系、[(*η*³-allyl)PdX](X=BF₄⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻)で表されるアリルPdイオン錯体、Cp₂TiCl₃、Cp₂TiCl₃のシクロペンタジエニル基にエーテル基を有するハーフチタノセン、Cp₂TiCl₃のシクロペンタジエニル基にエステル基を有するハーフチタノセン、等を挙げることができるがこれに限定されない。触媒の濃度は、反応原料に対して0.01~1.0モル%が好ましく、より好ましくは0.1~5モル%である。また、反応は触媒の失活を抑えるため、不活性ガス下で行うのが好ましい。また、本発明の不飽和基含有脂環式酸無水物は、他のノルボルネン系化合物と共に重合しても良い。

【0014】このような重合反応により、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を含有するポリ脂環式酸無水物を得ることができる。

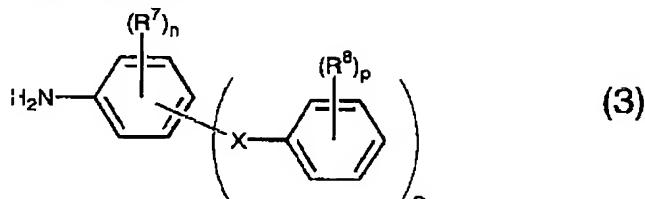
【0015】本発明のポリ脂環式酸無水物の重量平均分子量は、500~5000000が好ましく、ポリマー膜の機械的特性や耐溶剤性、良好な塗布性の点から1000~1000000であることがより好ましい。

【0016】本発明で得られるポリ脂環式酸無水物と一般式(3)で表される芳香族アミン化合物とを反応させることにより、低誘電率層間絶縁材料として有用なポリ脂環式イミドを得ることができる。

【0017】ポリ脂環式酸無水物と一般式(3)で表される芳香族アミン化合物との反応は、を有機溶媒中、反応温度20°C~200°C、好ましくは50°C~150°Cで0.5~24時間反応させることにより行われる。

【0018】

【化4】

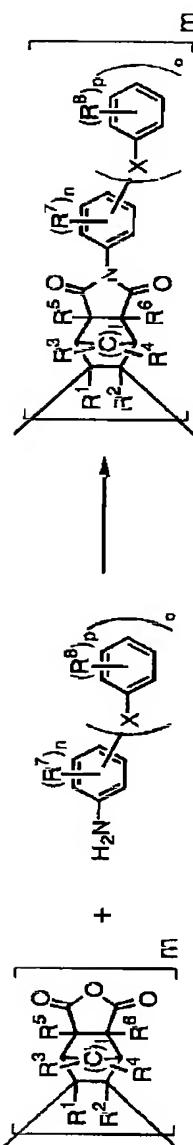


ことが、低誘電率化の点よりさらに好ましい。

【0020】

【化5】

【0019】(一般式(3)において、n、o、pは0~5の整数を示し、n+o≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂を示す。R⁷、R⁸はF、CF₃、OCF₃、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、同じでも異なっていてもよい。)また、各式のR⁷、R⁸はF、CF₃、OCF₃、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示しているが、R⁷、R⁸の少なくとも1つはCF₃である



【0021】この反応に用いる溶媒の好ましい具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ヘプタノン等のケトン類、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハログン化炭化水素類、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒、酢酸等のプロトン性極性溶媒等を挙げることができる。また、これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0022】用いられる芳香族アミン化合物の具体例としては、2-トリフルオロメチルアニリン、3-トリフルオロメチルアニリン、4-トリフルオロメチルアニリン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 3, 4, 5, 6-ペントキス(トリフルオロメチル)アニリン、2-フルオロ-3-トリフルオロメチルアニリン、2-フルオロ-4-トリフルオロメチルアニリン、2-フルオロ-5-トリフルオロメチルアニリン、3-フルオロ-4-トリフルオロメチルアニリン、3-フルオロ-5-トリフルオロメチルアニリン、2-メチル-3-トリフルオロメチルアニリン、2-メチル-4-トリフルオロメチルアニリン、2-メチル-5-トリフルオロメチルアニリン、3-メチル-4-トリフルオロメチルアニリン、3-メチル-5-トリフルオロメチルアニリン、2-フェニル-3-トリフルオロメチルアニリン、2-フェニル-4-トリフルオロメチルアニリン、2-フェニル-5-トリフルオロメチルアニリン、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、3-(3-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、4-(3-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、3-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、4-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、2-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 3-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、

エニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、等を挙げることができる。また、これらの芳香族アミン化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0023】本発明のポリ脂環式酸無水物は、低誘電性と耐熱性、低屈折性、誘電率の等方性（低複屈折率）に優れたポリ脂環式イミド組成物製造用の前駆体として有用である。

【0024】

【実施例】以下本発明をより詳細に説明するために、実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0025】特性の測定方法

重量平均分子量の測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレン換算にて重量平均分子量(M_w)を測定した。

【0026】膜厚の測定

シリコンウエハー上の製膜した膜に傷を付け、その傷の深さを測定し、その深さを膜の厚さとした。

【0027】比誘電率の測定

ポリ脂環式イミド膜の1 kHzにおける静電容量を横川・ヒューレット・パッカード(株)製のLCRメーター4284Aを用いて測定し、下記式により比誘電率(ϵ)を求めた。 $\epsilon = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot S$ (但し、Cは静電容量(F)、dは試料膜厚(m)、 ϵ_0 は真空中の誘電率、Sは上部電極面積(m²)である。)。

【0028】屈折率の測定

He-Neレーザーの波長(633 nm)を用い、プリズムカップラー法で20°Cで測定し、膜面に対して平行方向の屈折率(TE)と垂直方向の屈折率(TM)およびそれらの差である複屈折率を求めた。

【0029】赤外吸収スペクトル（IR）測定

不飽和基含有脂環式酸無水物はKBr法で測定し、ポリ脂環式イミドはシリコンウエハー上に製膜したものをそのまま測定した。測定装置はフーリエ変換赤外分光光度計「FT-720」(堀場製作所(株)製)を用いた。

【0030】核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) の測定

溶媒DMSOまたはCDC₁₃に溶解し、270MHzで測定した。測定装置は超伝導FTNMR「EX-270」(日本電子データム(株)製)を用いた。

【0031】ガラス転移温度(T_g)の測定

示差走査熱量計(DSC)により、窒素雰囲気中、昇温速度20°C/分で測定した。

【0032】重量減少温度 (T_{d1} 、 T_{d5}) の測定

熱天秤を用い、窒素中、昇温速度10°C/分で加熱して、1%重量減少および5%重量減少を示した温度を測定した。

【0033】参考例1 exo-ナジック酸無水物の製造

exo-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(exo-ナジック酸無水物)の合成

endo-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(endo-ナジック酸無水物)100g(0.61モル)を、窒素下、200°Cで6時間攪拌して熱異性化させた。反応物を120°Cまで冷却し、トルエン100m1を加えた後、室温まで冷却すると淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶をトルエンで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。沪過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を32.83g得た。¹H-NMR(図1)およびIR(図2)から目的化合物であると同定した。

【0034】融点: 143~144°C

赤外吸収スペクトル: 1860, 1778cm⁻¹(以上C=O)、1218, 913cm⁻¹(以上C-O)

¹H-NMR:(CDCl₃, ppm): 6.34(s, 2H, CH=CH), 3.45(s, 2H, CH), 3.01(s, 2H, CH), 1.56(d-d, 2H, CH₂)。

【0035】参考例2 パラジウム錯体の製造

塩化パラジウム(II)2g(0.011モル)を塩酸(36%)5m1に加熱しながら溶解し、冷却後エタノール150m1を加えた。この反応液を沪過後、沪液に2,5-ノルボルナジエン2.31g(0.025モル)を加えたところ、黄色固体が析出した。沪過により固体を分離し、減圧下で乾燥し、ビシクロ[2,2,1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド3.07gを得た。

【0036】このビシクロ[2,2,1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド2.62g(0.0097モル)、炭酸ナトリウム0.88g(0.0083モル)にメタノール35m1を加え、窒素下、室温で2時間攪拌して反応させた。反応液を沪過により分離し、減圧下で乾燥したところ、ビシクロ[2,2,1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体2.57gを淡黄色の粉末として得た。

【0037】さらに、このビシクロ[2,2,1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体をクロロベンゼンに溶解させた後、1.6等量のテトラフルオロホウ酸銀を加え、室温で15分攪拌し、目的とするパラジウム錯体の溶液を得た。この溶液を不飽和基含有脂環式イミドの重合触媒として用いた。

【0038】実施例1

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベ

ンゼン溶液127m1に、参考例1で得られたexo-ナジック酸無水物5g(0.030モル)を加え、室温で36時間反応させた。この反応液を沪過し、固体をヘキサンで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマーを得た。収量は、2.31gであった。重量平均分子量(Mw)は4000であった。このポリマーの¹H-NMRスペクトル(DMSO-d6, ppm)を図3に赤外吸収スペクトルを図4に示す。

【0039】また、ガラス転移温度(Tg)及び、重量減少温度(Td1, Td5)を測定した。Tgは400°Cまで検出されず、Td1=324°C、Td5=393°Cであった。

【0040】赤外吸収スペクトル: 1859, 1774cm⁻¹(以上C=O)、1226, 917cm⁻¹(以上C-O)

¹H-NMR:(DMSO-d6, ppm): 0.55-3.80(br.m, 8H, C-H)。

【0041】実施例2 ポリ脂環式イミドの製造

窒素下、実施例1で得られたポリマー1g(2.4ミリモル)をNMP10gに溶解し、3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン2.7g(11.7ミリモル)を加え、120°Cで7時間反応させた。この反応液を沪過し、得られた固体をNMP、水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリ脂環式イミドを得た。収量は、1.35gであった。重量平均分子量(Mw)は8500であった。

【0042】前述のポリ脂環式イミド1gを2-ヘプタノン3gに溶解した。この溶液を住友電気工業(株)製四弗化エチレン樹脂フィルター(ポアサイズ2μm)を用いて沪過した。つぎに、この溶液を6×6cmのA1基板上およびシリコンウエハー上に回転塗布し、ついで、ホットプレート(大日本スクリーン(株)製SKW-636)を用いて、80°Cで3分、前乾燥し、さらにオープン(光洋リンドバーグ(株)製イナートオープン)を用いて、140°Cで0.5時間、250°Cで1時間乾燥することにより、透明な膜を得た。その後、A1基板上に形成したこのポリマー膜上にマスクをしてA1を真空蒸着し、上部電極を形成して比誘電率(ε)測定試料とした。その試料の誘電率を測定した結果、ε=2.31であり低い値であった。

【0043】次に、ガラス上に形成したポリマー膜を用いて、屈折率を測定した。その結果、屈折率は、TE=1.4857、TM=1.4810、複屈折率は0.0047であり、屈折率、複屈折率ともに小さな値となつた。

【0044】また、ガラス転移温度は400°Cまで検出されず、1%重量減少温度は420°C、5%重量減少温度は468°Cであった。

【0045】赤外吸収スペクトル: 3105, 3073, 2974, 2897cm⁻¹(以上CH)、1716

cm^{-1} (以上C=O (イミド))

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , ppm) : 1.25-3.90 (br. m, 8H, C-H), 7.60-8.30 (br. s, 3H, Ar-H)

【0046】

【発明の効果】本発明のポリ脂環式酸無水物組成物は、低誘電性と耐熱性、低屈折性、誘電率の等方性（低複屈折率）に優れたポリ脂環式イミド組成物製造用の前駆体として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で合成したexo-ナジック酸無水物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

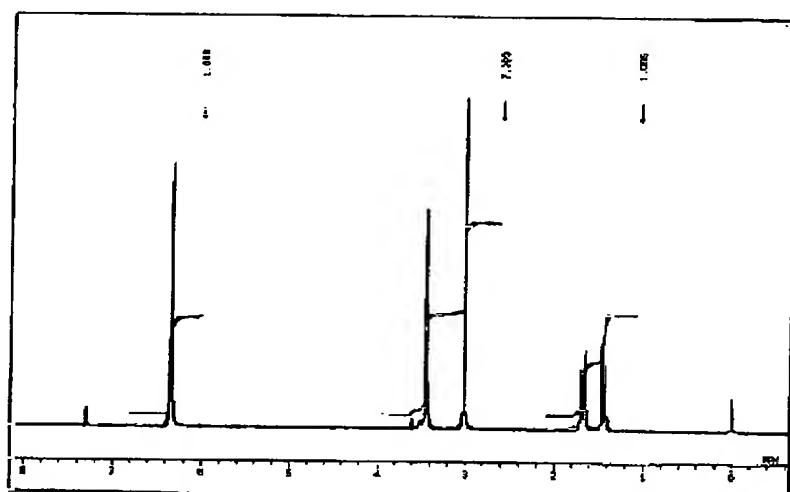
【図2】参考例1で合成したexo-ナジック酸無水物のIRスペクトル

【図3】実施例1で合成したポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

【図4】実施例1で合成したポリマーのIRスペクトル

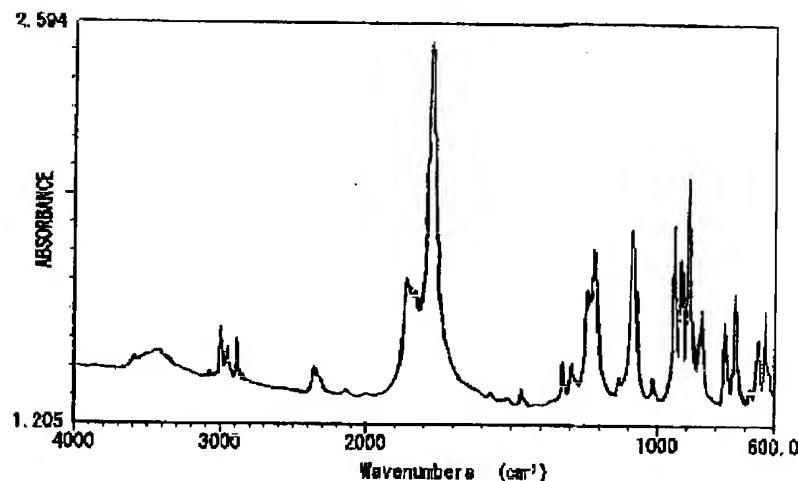
【図1】

図1



【図2】

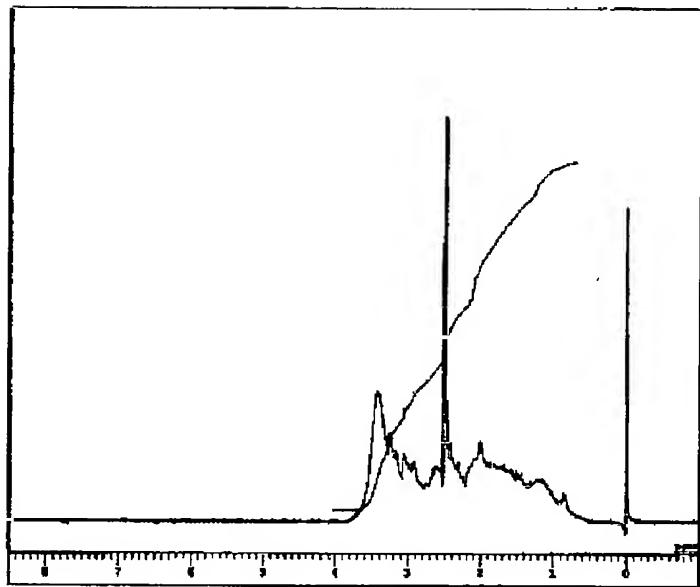
図2



(10) 2002-30115 (P2002-30115A)

【図3】

図3



【図4】

図4

